

# Radiation grafted ETFE based membranes for fuel cells

## improved mechanical and oxidative stability

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Ben youcef, Hicham

**Publication date:**

2009

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005773247>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# **Radiation grafted ETFE based membranes for fuel cells: improved mechanical and oxidative stability**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
HICHAM BEN YUCEF

Master of Science (University of Paris XII, France)  
born 27<sup>th</sup> March, 1978  
citizen of Morocco

Accepted on the recommendation of

*Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner*  
*Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, co-examiner*  
*Dr. Günther G. Scherer, co-examiner*

Zürich, 2009

## Summary

One of the most important issues to level up the fuel cell technology to a commercially attractive level is the reduction of the costs of the base materials. In addition to the need of noble metal as catalyst (platinum), the fuel cell membranes are still an expensive component in the fuel cell system. The state-of-the-art and commercially available Nafion® membrane for fuel cell is expensive ( $600 \text{ US\$/m}^2$ )<sup>(1)</sup>, whereas the DOE's 2010 targeted price for membranes (automotive application) is  $40 \text{ US\$/m}^2$ <sup>(2)</sup>. Radiation grafted membranes are potentially cheaper. Styrene/divinylbenzene (DVB) based poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene) (FEP) membranes obtained by the radiation induced grafting technique has been developed at PSI\* and the performance and properties have been steadily optimized. Thus, this membrane shows a good performance and durability of thousands of hours at  $80^\circ\text{C}$  in steady conditions<sup>(3, 4)</sup>. However, the FEP base material shows limitations concerning mechanical stability and resistance to irradiation. This study is devoted to the optimization and improvement of the mechanical and oxidative stability of radiation grafted membranes for the polymer electrolyte fuel cell (PEFC), using ETFE film with a thickness of  $25 \mu\text{m}$  as base polymer.

The ETFE base film was selected because of its superior mechanical stability and higher resistance to irradiation induced damage. The ETFE base film was electron beam pre-irradiated, subsequently grafted with styrene and then sulfonated in order to provide proton conductivity. The tensile tests, *ex situ* chemical degradation and single fuel cell tests confirmed the advantages of using ETFE base material over the FEP base film. Indeed, an uncrosslinked ETFE-*g*-styrene sulfonic acid membrane was operated for more than 150 h, which is three times longer than for a similar FEP based membrane, which performs only 50 h.

One part of the work was directed towards understanding the grafting process, especially the relation between the graft level and the synthesis parameters. Optimal grafting conditions were then established based on the whole kinetic study performed, which were proving to yield the highest graft levels. Furthermore, an evaluation of the *ex situ* properties (IEC, conductivity, water uptake, mechanical properties and dimensional stability) versus the graft level was carried out.

---

\* Paul Scherrer Institut

The main part of this work was devoted to the improvement of the oxidative stability of ETFE based membranes. A systematic investigation of the effect of crosslinking with divinylbenzene (DVB) on the properties of various styrene grafted ETFE based films and membranes was carried out. Selected grafted films and membranes, obtained under the same synthesis conditions (irradiation dose, temperature, solvent composition, total monomer concentration) and of the same graft level (25 % by weight) but with varying DVB concentration in the initial grafting solution were characterized for this purpose. The influence of the crosslinker content on the *ex situ* properties of various films and membranes, namely dimensional stability, chemical composition, crystallinity, thermal stability, conductivity and mechanical properties, was investigated. Furthermore, the single fuel cell performance characteristics of the ETFE-g-styrene/DVB membranes were studied in order to find the optimum DVB monomer content. The obtained results revealed that comparable performance to that of Nafion®112 membrane is reached using a DVB to styrene ratio of 5:95 (v/v) in the initial grafting solution. Therefore, a first long term test with this optimized membrane over a period of 2185 h was carried out. Electrochemical characterization over the operating-time and *post mortem* analysis using fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) at the end of test were performed to evaluate the membrane.

A novel approach based on the increase of the intrinsic oxidative stability of uncrosslinked membranes by the co-grafting of styrene with methacrylonitrile (MAN), which possesses a protected  $\alpha$ -position and strong dipolar pendant nitrile group, was investigated. Membranes based on ETFE-g-styrene/MAN were characterized for their *ex situ* relevant fuel cell properties (IEC, water uptake, conductivity and dimensional stability), and the fuel cell performance and durability of the membrane electrode assemblies (MEAs) were evaluated and compared against those of ETFE-g-styrene membranes. The obtained membranes have exploitable conductivities over  $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  with lower hydration numbers in comparison to a Nafion®112 membrane and the water uptake shows a dependency on the content of MAN in the graft component. The *post mortem* analysis reveals the existence of carboxylic acid, which is attributed to the hydrolysis of a fraction of the nitrile groups. The extent of nitrile group hydrolysis over the tested active area was found to be significant near to the oxygen inlet. Fuel cell tests showed a marked improvement in the lifetime of the co-grafted styrene/MAN over the styrene based membranes. Thus, we believe that MAN improves the oxidative stability of styrene grafted ETFE membranes. In addition, ETFE-g-styrene/MAN membranes show comparable performance to Nafion®112 membrane and only a slight decrease at high

current densities was observed. The membrane preparation based on the copolymerization of styrene and MAN shows promising results and offers the opportunity of tuning the MAN and crosslinker content to enhance the oxidative and dimensional stability of the resulting fuel cell membranes. As far as we are aware, this is the first combination of these two monomers in proton exchange membranes for the fuel cell application.

## Zusammenfassung

Eine der wichtigsten Herausforderungen besteht darin, den Preis der Brennstoffzellkomponenten weiter zu senken, und damit die wirtschaftliche Attraktivität der Brennstoffzellentechnologie auf ein wirtschaftlich attraktives Niveau zu senken. Neben dem hohen Bedarf an Edelmetallen als Katalysator, insbesondere Platin, ist die Brennstoffzellenmembran eine der teuersten Komponenten in einem Brennstoffzellensystem. Der Preis der kommerziell verfügbaren Nafion®-Membran, die den Stand der Technik darstellt, liegt bei 600 US\$/m<sup>2(1)</sup>; das für 2010 angestrebte Ziel des DOE's liegt jedoch bei 40 US\$/m<sup>2(2)</sup>. Strahlengepfropfte Membranen sind potentiell günstiger. Am PSI\* wurden strahlengepfropfte Membranen auf der Basis Styrol / Divinylbenzol (DVB) / Poly(tetrafluoroethylen-co-hexafluoropropylen) (FEP) entwickelt und die Leistung und Eigenschaften dieser Membranen kontinuierlich verbessert. Mittlerweile erreichen diese Membranen bei guter Leistung eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden bei 80 °C unter stabilen Testbedingungen in der Brennstoffzelle.<sup>(3, 4)</sup> Das verwendete FEP-Basismaterial zeigt jedoch Schwächen in Bezug auf die mechanische Stabilität und die Beständigkeit gegenüber ionisierender Strahlung. Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit der Optimierung der mechanischen und oxidativen Stabilität strahlengepfropfter Membranen in der *polymer electrolyte fuel cell* (PEFC) unter Verwendung von 25 µm dicken ETFE-Filmen als Basispolymer.

ETFE wurde als Basismaterial ausgewählt, da es vorzügliche mechanische Stabilität und eine hohe Strahlenbeständigkeit aufweist. Die ETFE Basisfilme wurden nacheinander mit Elektronen bestrahlt, mit Styrol gepfropft und durch Sulfonierung protonenleitfähig gemacht. Zug-Dehn-Versuche, *ex situ*-Tests zur chemischen Beständigkeit und Brennstoffzellentests bestätigten die Vorteile von ETFE gegenüber FEP als Basismaterial. Tatsächlich konnte eine unvernetzte ETFE-g-polystyrolsulfonsäure-Membran 150 Stunden lang in der Brennstoffzelle getestet werden, dies ist dreimal so lange wie für eine vergleichbare FEP-Membran, deren Lebensdauer bei 50 Stunden liegt.

Ein Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Beschreibung des Pfropfprozesses, insbesondere der Beziehung zwischen den Reaktionsbedingungen und dem daraus

---

\* Paul Scherrer Institut

resultierenden Pfropfgrad. Basierend auf den kinetischen Studien wurden optimierte Reaktionsbedingungen festgelegt, unter denen die höchsten Pfropfgrade erzielt werden konnten. Weiterhin wurden die *ex situ*-Eigenschaften (IEC, Leitfähigkeit, Wasseraufnahmekapazität, mechanische Eigenschaften und Dimensionsstabilität) mit dem Pfropfgrad korreliert.

Den Hauptteil dieser Arbeit stellte die Verbesserung der oxidativen Beständigkeit der ETFE-basierten Membranen dar. Eine systematische Untersuchung ETFE-basierter gepfropfter Filme und Membranen in Bezug auf den Vernetzergehalt in der Pfropflösung (Divinylbenzol, DVB) wurde durchgeführt. Hierzu wurden Filme und Membranen mit einem Pfropfgrad von 25 % aber unterschiedlichem Vernetzergehalt in der Reaktionslösung unter ansonsten gleichbleibenden Reaktionsparametern (Bestrahlungsdosis, Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung, Monomerkonzentration) hergestellt und charakterisiert. Der Einfluss des Vernetzergehaltes auf die Eigenschaften der Filme und Membranen, wie Dimensionsstabilität, chemische Zusammensetzung, Kristallinität, thermische Stabilität, Leitfähigkeit und mechanische Eigenschaften, wurde untersucht. Um den optimalen Vernetzergehalt zu bestimmen, wurden ETFE-*g*-Styrol/DVB-Membranen auch in der Brennstoffzelle untersucht. Es zeigte sich, dass eine mit Nafion®112-Membranen vergleichbare Leistung erreicht werden kann, wenn das Verhältnis von DVB zu Styrol in der Pfropflösung 5:95 (v/v) beträgt. In einem ersten Langzeitversuch über 2185 Stunden wurde eine optimierte Membran getestet und elektrochemisch charakterisiert. Im Anschluss wurde die Membran einer *post mortem*-Analyse mittels Fouriertransform Infrarotspektroskopie (FTIR) unterzogen.

Ein neuer Ansatz, basierend auf der Erhöhung der intrinsischen oxidativen Stabilität unvernetzter Membranen durch Copfropfung von Styrol mit Methacrylnitril (MAN), das eine geschützte  $\alpha$ -Position und eine stark dipolare Nitrilgruppe aufweist, wurde entwickelt. ETFE-*g*-Styrol/MAN-Membranen wurden in Bezug auf ihre *ex situ*-Daten (IEC, Wasseraufnahmekapazität, Leitfähigkeit und Dimensionsstabilität) charakterisiert, die Leistung in der Brennstoffzelle und die Beständigkeit der Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) untersucht und mit den Daten für ETFE-*g*-Styrol-Membranen verglichen. Die untersuchten Membranen wiesen eine Protonenleitfähigkeit von über  $50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf bei einer im Vergleich zu Nafion®112 niedrigeren Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe. Die Wasseraufnahmekapazität zeigt eine Abhängigkeit vom MAN-Gehalt auf. Bei der durchgeführten *post mortem*-Analyse konnten Carbonsäuren nachgewiesen werden, die durch Hydrolyse der Nitrilgruppe gebildet werden können.

Das Ausmass der Nitril-Hydrolyse erwies sich besonders im Bereich des Sauerstoffeinlasses als signifikant. Es zeigte sich weiterhin, dass Styrol/DVB co-gepfropfte Membranen in der Brennstoffzelle eine deutlich längere Lebensdauer aufweisen als Styrol-gepfropfte Membranen. Wir folgern daraus, dass MAN die oxidative Beständigkeit Styrol-gepfropfter Membranen verbessert. Weiterhin zeigen ETFE-g-Styrol/MAN-Membranen in der Brennstoffzelle eine Leistung vergleichbar mit der von Nafion®112, die erst bei hohen Stromdichten leicht abnimmt. Die Membranherstellung mittels Copolymerisation von Styrol und MAN zeigt vielversprechende Ergebnisse und bietet die Möglichkeit, den MAN- und Vernetzergehalt masszuschneiden, um eine in Bezug auf die oxidative Beständigkeit und Dimensionsstabilität optimierte Membran zu erhalten. Soweit wir wissen, ist dies das erste Mal, dass diese Monomerkombination in Protonenaustauschmembranen für die Brennstoffzellanwendung beschrieben wird.